

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-262081

(43)Date of publication of application : 20.09.1994

(51)Int.CI.

B01J 23/92  
B01J 38/06  
C07C 57/055  
// C07B 61/00

(21)Application number : 05-051874

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.1993

(72)Inventor : KAWAJIRI TATSUYA  
HIRONAKA HIDEYUKI  
KAMIKAWA KAZUYUKI  
TANIMOTO MICHIO

## (54) REGENERATION OF CATALYST

### (57)Abstract:

PURPOSE: To regenerate a molybdenum-vanadium oxidation catalyst deteriorated in catalytic activity safely and efficiently.

CONSTITUTION: A molybdenum-vanadium oxidation catalyst deteriorated in catalytic activity is thermally treated at 300 to 450° C in a stream of a mixed gas containing at least, 3vol.% of molecular oxygen and at least, 0.1vol.% of steam.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.05.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2702864

[Date of registration] 03.10.1997

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2702864号

(45)発行日 平成10年(1998)1月26日

(24)登録日 平成9年(1997)10月3日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/92			B 0 1 J 23/92	Z
	38/06		38/06	
C 0 7 C 51/21		2115-4H	C 0 7 C 51/21	
	57/055	2115-4H	57/055	A
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

請求項の数1(全7頁)

(21)出願番号	特願平5-51874	(73)特許権者	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)3月12日	(72)発明者	川尻 達也 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒 触媒研究所内
(65)公開番号	特開平6-262081	(72)発明者	弘中 秀幸 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒 触媒研究所内
(43)公開日	平成6年(1994)9月20日	(72)発明者	上川 和之 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒 触媒研究所内
		(72)発明者	谷本 道雄 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒 触媒研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】触媒の再生方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクロレインまたはアクロレイン含有の反応原料ガスの気相酸化によるアクリル酸製造用触媒であって、触媒活性が低下したモリブデン-バナジウム系酸化触媒を、少なくとも3容量%の分子状酸素および少なくとも0.1容量%の水蒸気を含有する混合ガスの流通下に、300~450°Cの範囲の温度で熱処理することを特徴とする触媒の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は触媒の再生方法に関し、詳しくは炭化物の付着によって触媒活性が低下したモリブデン-バナジウム系酸化触媒を分子状酸素と水蒸気とを含有する混合ガスの流通下に熱処理して付着した炭化物を除去することにより触媒を安全かつ効率よく再生す

2

る方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、触媒は、その使用中に活性が低下し(以下、失活といふこともある)、目的とする生成物の収率が低下することが多い。例えば、反応途中での異常反応による突然の失活、長期連続運転中の触媒構造の変化による緩慢な失活などがある。また、これとは別に反応中に生成される極めて少量の副生成物が触媒上に強吸着されることによって触媒活性が低下し、目的とする生成物の収率が低下することがある。

【0003】不飽和アルデヒドの気相接触酸化により不飽和カルボン酸を製造するための酸化触媒についても、様々な理由で失活した触媒を再生する方法に関して、種々の提案がなされている。しかし、特開昭47-33082、特開昭54-2293、特開昭53-11379

3  
0号各公報などに提案された方法は、反応器に充填された触媒を一旦抜き出し、複雑な操作を加えて再生するものであり、再生効率、処理操作、経済性の面で充分満足できるものとはいえない。また、特開昭58-156351、特開昭63-42738号各公報には、触媒を反応器に充填したままの状態で触媒を再酸化して再生する方法が提案されているが、これら方法は、その対象となる触媒および反応が極めて狭い範囲に限定されているばかりでなく、触媒活性の低下が副生成物の吸着による場合には、その再生効果は不十分であるといわざるを得ない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アクロレインまたはアクロレイン含有の反応原料ガスの気相酸化によるアクリル酸製造用触媒であって、触媒活性が低下したモリブデンーバナジウム系酸化触媒を安全かつ効率よく再生する方法を提供することを目的とする。

【0005】また、本発明は、上記の触媒活性が低下したモリブデンーバナジウム系酸化触媒を反応器、例えば固定床式多管反応器に充填したまま安全かつ効率よく再生することを目的とする。

【0006】本発明者らは、モリブデンーバナジウム系酸化触媒を用いてアクロレインまたはアクロレイン含有の反応原料ガスを接触気相酸化してアクリル酸を製造する際、その触媒の活性を低下させる原因の一つが極微量の副生成物が触媒上に吸着され炭化物になったものであること、またこの炭化物が、分子状酸素と水蒸気とを含有する混合ガスの流通下に、熱処理することにより容易に除去され、触媒の活性が回復できることを知り、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、アクロレインまたはアクロレイン含有の反応原料ガスの気相酸化によるアクリル酸製造用触媒であって、触媒活性が低下したモリブデンーバナジウム系酸化触媒を、少なくとも3容量%の分子状酸素および少なくとも0.1容量%の水蒸気を含有する混合ガスの流通下に、300～450℃の範囲の温度で熱処理することを特徴とする触媒の再生方法に関する。

## 【0007】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明の触媒の再生方法は、モリブデンーバナジウム系酸化触媒、特にアクロレインまたはアクロレイン含有の反応原料ガスを気相酸化してアクリル酸を製造する際に使用するモリブデンおよびバナジウムを必須成分とする酸化触媒に好適に適用される。モリブデンおよびバナジウム以外の成分については、特に制限はなく、アクリル酸製造用のモリブデンーバナジウム系酸化触媒に一般に用いられている公知の成分を含むことができる。好適なモリブデンーバナジウム系酸化触媒の具体例としては、下記一般式で表される酸化触媒を挙げることができる。

【0009】 $M_o V_v A_c B_d C_e D_f O_x$ 

4  
上記式中、 $M$  および  $V$  はそれぞれモリブデンおよびバナジウムであり、 $A$  はタンクステンおよびニオビウムから選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $B$  は鉄、銅、ニッケル、アンチモンおよびクロムから選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $C$  はアルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $D$  はケイ素、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニアより選ばれる1種の元素であり、 $O$  は酸素であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$  および  $x$  は各元素の原子比率を示し、 $a = 1.2$  のとき  $b = 1 \sim 1.0$ 、 $c = 0 \sim 5$ 、 $d = 0 \sim 6$ 、 $e = 0 \sim 3$ 、 $f = 0 \sim 6$  であり、 $x$  は上記各成分の原子価を満足するに必要な酸素原子数を示す。

【0010】本発明者らは、アクロレインまたはアクロレイン含有の反応原料ガスを接触気相酸化してアクリル酸を製造する工程で触媒活性の低下したモリブデンーバナジウム系酸化触媒について検討したところ、この接触気相酸化反応が比較的低い温度で行われるため昇華などによる触媒中の特定成分の減少はあまり発生していないこと、また触媒成分の結晶構造自体には著しい変化は認められなかった。さらに検討したところ、触媒表面に炭化物の付着が認められ、触媒表面の金属酸化物成分は弱還元状態にあることが判明した。この炭化物の付着と弱還元状態は、アクリル酸の生産性を高めるべく反応ガス中のアクロレイン濃度を高めれば高めるほど、また反応ガス中の酸素濃度を下げて、アクリル酸の生成に必要な理論酸素比（酸素／アクロレイン）の0.5に近づけるほど顕著になった。触媒表面に付着した炭化物の性状は、炭素60～75重量%、酸素20～30重量%および水素1～3重量%の組成を有し、空気中で熱処理を行うと310℃付近から発熱とともに減少し、燃焼した。しかし、この燃焼と同時に、燃焼により生じた局所的な高温のため触媒表面の金属酸化物は完全酸化状態となりアクロレインの接触部分酸化によるアクリル酸の生成能をほとんど消失していた。

【0011】本発明の再生方法によれば、分子状酸素を少なくとも3容量%および水蒸気を少なくとも0.1容量%含有する混合ガスの流通下に、300～450℃の範囲の温度で熱処理することにより、急激な発熱による損傷を触媒に与えることなく炭化物を除去できるばかりでなく、触媒表面の金属酸化物の完全酸化を防ぎ、触媒の活性を回復することができる。

【0012】上記混合ガス中の分子状酸素の割合は少なくとも3容量%、好ましくは3～19容量%、より好ましくは5～19容量%である。分子状酸素の割合が少なすぎると触媒に付着した炭化物を充分除去することができない。また、水蒸気の割合は少なくとも0.1容量%、好ましくは0.1～7.5容量%、より好ましくは0.3～7.5容量%である。水蒸気の割合が少なすぎると急激な発熱が生じて触媒表面が完全酸化されてしまい、触媒活性を再生できなくなる。

【0013】上記分子状酸素としては、純酸素、空気、酸素含有排ガスなどが用いられるが、通常、空気が使用される。また、水蒸気としては、特に制限はなく、例えば純水を加熱して得られる水蒸気、排ガスに同伴する水蒸気分などが使用される。混合ガスは、分子状酸素および水蒸気からなるものであっても、あるいは分子状酸素および水蒸気以外の成分として不活性ガス、例えば窒素ガス、炭酸ガスなどを含んでいてもよい。上記混合ガス中の不活性ガスの割合は、95容量%以下、好ましくは90容量%以下とするのがよい。つまり、本発明の再生方法においては、分子状酸素3～19容量%、水蒸気0.1～7.5容量%および不活性ガス6～95容量%からなる混合ガスが好適に用いられる。

【0014】本発明の再生方法によれば、触媒活性の低下したモリブデンーバナジウム系触媒を、上記のような混合ガスの流通下に、300～450°Cの範囲の温度で熱処理するが、熱処理温度が低すぎると炭化物の除去が不十分であり、また高すぎると触媒表面が完全酸化されてしまい、触媒活性を再生できなくなる。上記熱処理は特に310～420°Cの範囲の温度で行うのが好ましい。なお、上記温度範囲で熱処理するためには、通常、混合ガスを予め所定温度に加熱して反応器に導入する。

【0015】混合ガスの導入量については、見掛けの空間速度(SV)(ガス風量/触媒量比)として、100～5000 hr<sup>-1</sup>、好ましくは200～3000 hr<sup>-1</sup>とするのがよい。空間速度(SV)が100 hr<sup>-1</sup>未満では処理効率が悪く、充分な触媒再生を行うためには非常に長い時間処理を継続する必要があり、実際に行うには著しく不利である。一方、5000 hr<sup>-1</sup>を超えると、処理に使用する混合ガスの加熱に大きなエネルギーが必要となるばかりでなく、反応管に充填された触媒が吹き飛ばされることもあるので好ましくない。

【0016】本発明の再生処理方法は、例えば固定床式多管反応器に充填され、触媒活性の低下したモリブデンーバナジウム系酸化触媒に適用するのが好ましいが、流动状態にあるものにも適用することができる。

【0017】本発明の実施に際しては、例えばプロピレンの接触気相反応によるアクリレインの製造工程およびこの工程で得られるアクリレインの接触気相反応によるアクリル酸の製造工程からなる連続式アクリル酸の製造プロセスにおいて、後段の固定床式多管反応器に充填したモリブデンーバナジウム系触媒の再生のために、この反応器入口から上記混合ガスを導入して熱処理を行っても、あるいは前段のプロピレン酸化用の固定床式多管反応器入口から混合ガスを導入して熱処理を行ってもよく、混合ガスの導入位置については特に制限はない。

【0018】

【発明の効果】触媒活性が低下したモリブデンーバナジウム系触媒を安全かつ効率よく再生することができる。

【0019】触媒活性が低下した、アクリレインまたは

アクリレイン含有の原料反応ガスの気相酸化によるアクリル酸製造用のモリブデンーバナジウム系触媒を固定床式多管反応器に充填したまま安全かつ効率よく再生することができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、「%」は、特に断わりのない限り、「容量%」を意味する。

【0021】参考例1(触媒の調製)

10 [触媒(1)] 水20リットル(以下、Lで表示する)を加熱、攪拌しつつ、その中にバラタングステン酸アンモニウム250g、メタバナジン酸アンモニウム430g、モリブデン酸アンモニウム1690gおよび硝酸ストロンチウム86gを溶解して水溶液Aを調製した。別に、硝酸銅430gを水5Lに溶解して水溶液Bを調製した。次いで、水溶液Aと水溶液Bとを混合し、得られた混合溶液をα-アルミナからなる直径4～6mmの担体に含浸、担持させた後、空気雰囲気中400°Cで6時間焼成して触媒(1)を得た。この触媒(1)の触媒成分の金属組成(原子比)は次のとおりであった。Mo<sub>12</sub>V<sub>4.8</sub>Si<sub>0.5</sub>W<sub>2.4</sub>Cu<sub>2.2</sub>

20 [触媒(2)～(6)] 触媒(1)の調製方法に準じて、表3に示す金属組成(原子比)を有する触媒(2)～(6)を調製した。

【0022】参考例2(酸化反応)

各触媒400m<sup>2</sup>を直径25mmのステンレス製U字型管内に充填し、260°Cに加熱された溶融硝酸塩浴に浸し、これにプロピレンの気相接触酸化により得られたアクリレイン含有の反応ガスを導入して、反応せしめた。30 このアクリレイン含有の反応ガスの組成は、アクリレイン4.5%、酸素5%、水蒸気4.5%、窒素および副生有機化合物を含むその他のガス45.5%であり、またその空間速度(SV)は2000 hr<sup>-1</sup>であった。

【0023】アクリレイン転化率およびアクリル酸収率は次の式にて求めた。

【0024】アクリレイン転化率(モル%) = (反応したアクリレインのモル数/供給したアクリレインのモル数) × 100

アクリル酸収率(モル%) = (生成したアクリル酸のモル数/供給したアクリレインのモル数) × 100

実施例1

参考例2に示した酸化反応条件下で反応を16000時間継続した。反応初期には、反応温度260°Cにてアクリレイン転化率9.5モル%、アクリル酸収率96.5モル%であったが、16000時間反応継続後には、反応温度295°Cにてアクリレイン転化率97.5モル%、アクリル酸収率92.5モル%であり、触媒活性の低下が認められた。そこで、反応ガスの供給を止め、水蒸気60%および空気40%からなる混合ガスを空間速度(SV)1000 hr<sup>-1</sup>で導入しながら、320°Cに

7  
て20時間保持して触媒の再生を行った後、再び反応を開始したところ、反応温度263°Cにてアクリレイン転化率99.7モル%、アクリル酸収率96.8モル%であった。

【0025】比較例1

実施例1において、水蒸気60%および空気40%からなる混合ガスの代わりに空気を用いた以外は実施例1と同様の再生処理を行った後、反応温度300°Cにてアクリレイン転化率およびアクリル酸収率を求めた。結果を\*

8  
\*表1に示す。

【0026】比較例2

実施例1において、水蒸気60%および空気40%からなる混合ガスの代わりに窒素60%および空気40%からなる混合ガスを用いた以外は実施例1と同様の再生処理を行った後、反応温度300°Cにてアクリレイン転化率およびアクリル酸収率を求めた。結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

比較例	経時時間	反応温度 (°C)	アクリレイン 転化率 (モル%)	アクリル酸 収率 (モル%)
1	反応初期	260	99.3	96.5
	16000 時間経過後	295	97.8	92.6
	再生処理後	300	96.0	89.7
2	反応初期	260	99.5	96.8
	16000 時間経過後	295	97.6	92.3
	再生処理後	300	96.3	90.0

【0028】表1の結果から、本発明の混合ガスの代わりに空気単独、または空気と窒素との混合ガスを用いて処理したのでは再生効果が得られないことが分かる。

40

外は実施例1と同様の再生処理を行った後、所定の反応温度におけるアクリレイン転化率およびアクリル酸収率を求めた。結果をまとめて表2に示す。

【0030】

【表2】

【0029】実施例2～7

実施例1において、混合ガスの組成およびその空間速度(SV)、並びに処理温度および保持時間を変更した以

実施例	ガス組成(容積%)			処理温度 (°C)	時間 (時間)	空間速度 (hr <sup>-1</sup> )	触媒性能(モル%)		
	水蒸気	酸素	不活性ガス				温度 (°C)	アクリル酸 転化率	アクリル酸 収率
2	20	30	窒素50	350	20	5000	処理前 295 処理後 265	97.5 99.6	92.3 96.1
3	1	15	窒素76 二酸化炭素 5	310	40	1000	処理前 295 処理後 265	97.6 98.9	92.5 95.8
4	70	6	窒素24	400	20	200	処理前 295 処理後 265	97.0 99.2	91.8 95.5
5	50	10	窒素40	380	20	2000	処理前 295 処理後 265	97.8 99.5	92.2 96.0
6	0.3	10	窒素 89.7	320	20	2000	処理前 295 処理後 265	97.2 99.0	91.9 95.8
7	14	18	窒素68	330	20	500	処理前 295 処理後 265	97.5 99.2	92.1 95.7

## 【0031】実施例8～12

実施例1において、触媒(1)の代わりに触媒(2)、(3)、(4)、(5)または(6)を用いて実施例1と同様の反応を行った後、水蒸気60%および空気40%からなる混合ガスを空間速度(SV)2000hr<sup>-1</sup>で導入しながら、360°Cにて20時間保持して触媒の

再生を行った。その後、所定の反応温度におけるアクリル酸転化率およびアクリル酸収率を求めた。結果をまとめて表3に示す。

## 【0032】

【表3】

(6)

11

12

実施例	触媒	担体を除いた触媒成分の金属組成(原子比)	反応結果			
			経時時間 (時間)	反応温度 (°C)	アクリル酸 収率(モル%)	アクリル酸 転化率(モル%)
8	2	$\text{Mo}_{12}\text{V}_5\text{Sb}_{1.5}\text{Ni}_{4.5}\text{W}_1\text{Cu}_1$	反応初期 16,000時間 (処理前)	28.5	98.5	95.4
			16,000時間 (処理後)	31.5	96.3	90.0
			処理後	28.5	98.8	95.6
9	3	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Nb}_2\text{Cu}_1$	反応初期 16,000時間 (処理前)	27.0	98.7	94.5
			16,000時間 (処理後)	30.0	95.3	89.3
			処理後	27.5	98.5	94.3
10	4	$\text{Mo}_{12}\text{V}_5\text{W}_3\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_4\text{Ba}_{0.1}$	反応初期 16,000時間 (処理前)	27.0	98.5	94.8
			16,000時間 (処理後)	28.5	96.5	91.0
			処理後	27.0	99.0	95.2
11	5	$\text{Mo}_{12}\text{V}_8\text{Nb}_1\text{Fe}_3\text{Zr}_{0.3}$	反応初期 16,000時間 (処理前)	27.0	99.0	93.5
			16,000時間 (処理後)	29.0	97.2	90.2
			処理後	27.0	99.0	93.7
12	6	$\text{Mo}_{12}\text{V}_4\text{W}_{2.5}\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{Mg}_{0.1}$	反応初期 16,000時間 (処理前)	27.0	98.8	95.2
			16,000時間 (処理後)	30.0	96.0	90.1
			処理後	27.0	98.6	95.4

## 【0033】比較例3～7

実施例8～12において、水蒸気60%および空気40%からなる混合ガスの代わりに空気を用いた以外は実施例8～12と同様にして再生処理を行った後、所定の温

度におけるアクリレイン転化率およびアクリル酸収率を求めた。結果をまとめて表4に示す。

## 【0034】

【表4】

比較例	触媒		反応温度 (℃)	アクロレイン 転化率(モル%)	アクリル酸 収率(モル%)
3	2	処理前	315	96.5	90.2
		処理後	320	94.0	87.5
4	3	処理前	300	95.8	89.5
		処理後	300	90.5	82.7
5	4	処理前	285	96.5	91.0
		処理後	295	95.4	90.1
6	5	処理前	290	97.2	90.2
		処理後	290	95.2	88.6
7	6	処理前	300	96.0	90.0
		処理後	300	95.4	88.9

【0035】表4の結果から、本発明の混合ガスの代わりに空気を用いたのでは再生効果が得られないことが分かる。

#### 【0036】比較例8

実施例1において、水蒸気60%および空気40%からなる混合ガスの代わりに水蒸気90%、酸素2%および窒素8%からなる混合ガスを用い420℃にて20時間保持した以外は実施例1と同様にして再生処理を行つ \*20

\*た。再生処理後に反応を開始したところ、反応温度300℃にてアクロレイン転化率97.0モル%、アクリル酸収率91.6モル%であった。

【0037】上記結果から、本発明の混合ガス中の分子状酸素濃度が3%未満では再生効果が得られないことが分かる。

#### 【0038】

---

フロントページの続き

審査官 海老原 えい子

(56)参考文献 特開 平2-222726 (J P, A)  
特開 平5-43567 (J P, A)